



PATENT
0649-0771P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Tetsuo MASUBUCHI et al. Conf.:
Appl. No.: 09/769,432 Group: Unassigned
Filed: January 26, 2001 Examiner: UNASSIGNED
For: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

June 28, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-019710	January 28, 2000

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
John W. Bailey, #32,881

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

JWB/GMD/gh
0649-0771P

Attachment



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 1月28日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-019710

出 願 人
Applicant(s):

旭化成株式会社

2001年 5月31日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3049438

【書類名】 特許願

【整理番号】 X11-1209

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 67/00

【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

【氏名】 増渕 徹夫

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100089299

【弁理士】

【氏名又は名称】 旭 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013491

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次の (A)、(B) および (C) 成分からなる熱可塑性エラストマー組成物。

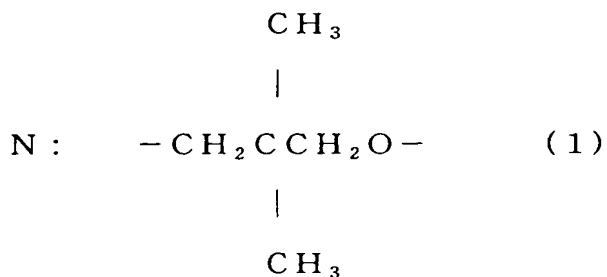
(A) 次の (a)、(b) 及び (c) 成分とを共重合した、ショア D 硬さ 20 ～ 70 のポリエーテルエステルブロック共重合体：100 重量部

(a) 短鎖ジカルボン酸成分が芳香族ジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体であるジカルボン酸成分

(b) 短鎖ジオール成分が脂肪族ジオール及び／又はそのエステル形成性誘導体である短鎖ジオール成分

(c) 長鎖ジオール成分が下式 (1) に示すネオペンチレンオキシド構造単位 (以下 N と略す) と下式 (2) に示すテトラメチレンオキシド構造単位 (以下 T と略す) よりなり、N の比率が 5 ～ 50 モル%であるポリエーテルであって、両末端がアルコール性水酸基であり、数平均分子量が 400 ～ 6,000 であるポリエーテルグリコール

【化 1】



【化 2】



(B) 分子内にエポキシ基またはその誘導体基を有する変性ポリマー：3 ～ 100 重量部

(C) ゴム状弾性体：10 ～ 900 重量部

【請求項 2】 変性ポリマーが、グリシジルメタクリレートを共重合または

グラフトさせたポリマーである請求項 1 記載のエラストマー組成物。

【請求項 3】 ゴム状弾性体がオレフィン系および／またはスチレン系熱可塑性エラストマーである請求項 1 記載のエラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は成形品表面の耐傷付き性（耐スクラッチ性）に優れ、また柔軟性、耐熱性、低温特性、耐候性、強度、成形加工性に優れた各種成形物の素材として利用できる熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来は加硫ゴムが主流であった自動車部品、家電部品、医療部品、雑貨用途に、生産性の優れる熱可塑性エラストマーが多く利用されるようになってきている。これらの例としてはエチレン-プロピレン共重合体とポリプロピレンからなるオレフィン系エラストマー、ポリウレタンエラストマー、軟質ポリ塩化ビニル等が挙げられる。

【0003】

しかしながらこれらの成形材料は、耐スクラッチ性、柔軟性、加工性、経済性、リサイクル性の面でそれぞれ欠点を有しているのが現状である。すなわちオレフィン系エラストマーは比較的安価で耐候性、耐熱性に優れるものの柔軟性、耐スクラッチ性に劣る。また、ポリエステル系エラストマーは耐スクラッチ性に優れるものの、比重が大きくかつ高価であるという欠点を有している。また軟質塩化ビニルは、比較的安価であり耐候性、耐スクラッチ性に優れるものの、低温での柔軟性、リサイクル性に劣るという欠点を有している。

【0004】

また、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加誘導体（以下、水添ブロック共重合体と略記する）を用いたエラストマー組成物についてもいくつかの提案がなされている。例えば特開昭 5 0 - 1 4 7 4 2 号、特開昭 5 2 - 6 5 5 5 1 号、特開昭 5 8 - 2 0 6 6 4 4 号各公報には水添ブロック

共重合体にゴム用軟化剤およびオレフィン系樹脂を配合した組成物が開示されている。しかしこれらの組成物もオレフィン系エラストマーと同様、耐スクラッチ性の劣るものであった。

【 0 0 0 5 】

さらに、ポリエステル系エラストマーを用いた組成物に関するいくつかの提案がなされている。例えば、特開平 6 - 2 0 7 0 8 6 号公報、特開平 6 - 2 2 8 4 1 9 号公報、特開平 6 - 2 4 0 4 4 6 号公報、特開平 9 - 1 3 2 7 0 0 号公報、特開平 9 - 2 2 7 7 6 0 号公報、特開平 1 0 - 7 8 7 8 号公報にはポリエステルエラストマーに他の各種エラストマー、または変性（官能基を有する）エラストマーを配合してなる熱可塑性エラストマー組成物が提案されている。しかし、これらの組成物は各種成分の相容性が不十分であったり、あるいは高価な変性エラストマーを使用する等、性能およびコストに関して満足するものではなかった。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記従来の技術課題を背景になされたもので、柔軟性、耐候性、耐熱性、低温特性、強度、成形加工性に優れた熱可塑性エラストマーおよび、該組成物よりなる表面の塗装の不要なエラストマー部材を提供するものである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

即ち本発明は、次の（A）、（B）および（C）成分からなる熱可塑性エラストマー組成物。

（A）；次の（a）、（b）及び（c）成分とを共重合した、ショアD硬さ 2 0 ～ 7 0 のポリエーテルエステルブロック共重合体：1 0 0 重量部

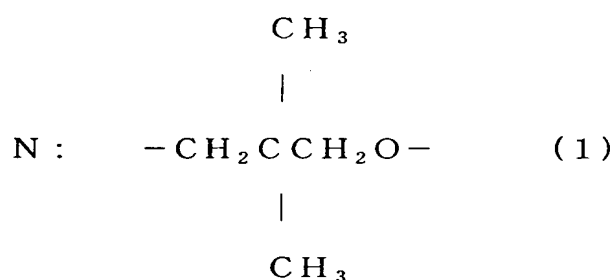
（a）短鎖ジカルボン酸成分が芳香族ジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体であるジカルボン酸成分

（b）短鎖ジオール成分が脂肪族ジオール及び／又はそのエステル形成性誘導体である短鎖ジオール成分

(c) 長鎖ジオール成分が下式(1)に示すネオペンチレンオキシド構造単位(以下Nと略す)と下式(2)に示すテトラメチレンオキシド構造単位(以下Tと略す)よりなり、Nの比率が5～50モル%であるポリエーテルであって、両末端がアルコール性水酸基であり、数平均分子量が400～6,000であるポリエーテルグリコール

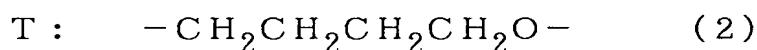
【0008】

【化3】



【0009】

【化4】



【0010】

(B) 分子内にエポキシ基またはその誘導体基を有する変性ポリマー：3～100重量部

(C) ゴム状弾性体：10～900重量部

からなることを特徴とするエラストマー組成物に関する。

【0011】

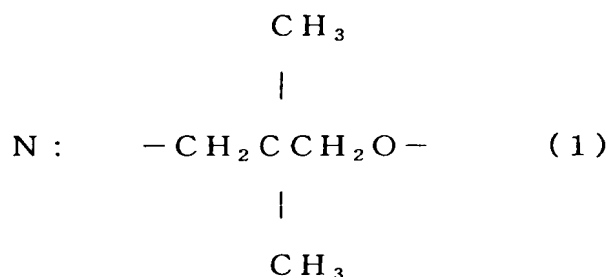
以下、本発明に関して詳細に説明する。

本発明の(A)成分であるポリエーテルエステルブロック共重合体は、(a)短鎖ジカルボン酸成分が芳香族ジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体であるジカルボン酸成分と、(b)短鎖ジオール成分が脂肪族ジオール及び／又はそのエステル形成性誘導体である短鎖ジオール成分と、(c)長鎖ジオール成分が下式(1)に示すNと下式(2)に示すTよりなり、Nの比率が5～50モル%であるポリエーテルであって、両末端がアルコール性水酸基であり、数平

均分子量が400～6,000であるポリエーテルグリコールとを共重合して得られるブロック共重合体を用いることにより、本発明のエラストマー組成物の低温特性、ゴム弾性、柔軟性、ソフト感がさらに優れるので好ましい。

【0012】

【化5】



【0013】

【化6】



【0014】

このポリエーテルエステルブロック共重合体の重合に用いる(a)成分、即ち、芳香族ジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸及びこれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。

【0015】

また、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、ダイマー酸等の脂環式、脂肪族のジカルボン酸及びこれらのエステル形成性誘導体を用いてもよい。これらは単独、もしくは2種以上組み合わせて使用しても構わない。好適にはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸が用いられる。

【0016】

また、(b)成分、即ち、脂肪族ジオール及びそのエステル形成性誘導体とし

ては通常、分子量が 3 0 0 以下のジオールが用いられる。例えば、エチレングリコール、1, 3-ブピレンジオール、1, 4-ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコール及びこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0 0 1 7】

また、1, 1-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール等の脂環式ジオール、及びこれらのエステル形成性誘導体；キシリレングリコール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシ)フェニル]スルホン、1, 1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン等、及びこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。好適には、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール及びこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0 0 1 8】

上記の芳香族ジカルボン酸及びこれらのエステル形成性誘導体と脂肪族ジオール及びこれらのエステル形成性誘導体との組合せによりポリエーテルエステルブロック共重合体のハードセグメント即ち短鎖ポリエステルが構成されるが、好ましい組合せはテレフタル酸またはテレフタル酸ジエステルとエチレングリコール若しくは1, 4-ブタンジオールとの組合せ（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート）である。さらに好ましくはポリブチレンテレフタレートがハードセグメントに使用されることが良い。

【0 0 1 9】

この理由はポリブチレンテレフタレートは結晶化速度が大きく成型性が優れること、ポリエーテルエステルブロック共重合体にした場合もゴム弾性、機械的性質、耐熱性、耐化学薬品性等の物性バランスがよく備わっていること等による。この組合せに他のジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体を 1 5 モル%以内、または他のジオール及びそのエステル形成性誘導体を 1 5 モル%以内加えて使用することも出来る。

【 0 0 2 0 】

ポリエーテルエステルブロック共重合体の（c）成分、即ち、長鎖ポリエステルを構成するポリエーテルグリコールはNとTよりなり、Nの比率が5～50モル%、好ましくは10～20モル%であるポリエーテルであって、両末端がアルコール性水酸基であるポリエーテルグリコールである。

【 0 0 2 1 】

ポリエーテルエステルブロック共重合体の製造に用いられるポリエーテルグリコールは3，3－ジメチルオキセタン（3，3－DMO）の単独カチオン重合、3，3－DMOとネオペンチルグリコール（NPG）とのカチオン共重合、3，3－DMOとテトラヒドロフラン（THF）のカチオン共重合、3，3－DMOとNPGとTHFのカチオン三元共重合またはネオペンチルグリコールとテトラヒドロフランを原料として、アルコール性水酸基の存在下で活性を示す触媒の存在下、純テトラメチレングリコールの解重合が進行する反応条件下において製造することが出来る。

【 0 0 2 2 】

このポリエーテルグリコール中のNが5モル%に満たない共重合組成ではこれをポリエーテルエステルブロック共重合体にした場合、特に低温性能に満足な物性が得られない場合があるために好ましくない。また、ポリエーテルグリコール中のNが50モル%を越えると、TPEEのガラス転移温度が上がり、低温特性が悪化するので好ましくない。

【 0 0 2 3 】

ポリエーテルエステルブロック共重合体の製造に用いられる好ましいポリエーテルグリコールの製造方法は、アルコール性水酸基の存在化で活性を示す触媒の存在下、多量のネオペンチルグリコールを仕込み、純テトラメチレングリコールの解重合が進む高い温度と、低いTHF濃度、即ち高いポリマー濃度での反応条件で行われる。アルコール性水酸基の存在下で活性を示す触媒としては、特開昭60－20366号公報にヘテロポリ酸が、特開昭61－120830号公報にヘテロポリ酸の塩が記述されているがこれらを用いることが出来る。この際、触媒に対する水またはジオールのモル比が10以下であるという要件は本発明のポ

リエーテルグリコールを与える反応条件では不要である。

【0024】

なお、アルコール性水酸基の存在下で活性を示す触媒は特にヘテロポリ酸に限定されるものではなく、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸なども用いられる。本発明に使用されるポリエーテルエステルブロック共重合体の製造に用いられる好ましいポリエーテルグリコールを与える特殊な反応条件方法に於てネオペンチルグリコールの共重合比率を高めることができる理由は、触媒に対するジオールのモル比が30であっても重合を進めることが出来るので、多量のネオペンチルグリコールを仕込むことが出来ることによる。また、THFのみが連なるポリマー分子鎖の形成が純ポリ（テトラメチレンオキシ）グリコールの解重合条件で重合を進めるために抑制されている。

【0025】

ポリエーテルエステルブロック共重合体に用いられるポリエーテルグリコールを好ましく製造する必要要件をまとめると3要件有り、第一にアルコール性水酸基の存在下で活性を示す触媒、例えばヘテロポリ酸やスルホン酸等を用いること、第二に共重合グリコールとして解重合の伝搬を阻止するグリコール、すなわちNPGを使用すること、第三に共重合比率が高くなる重縮合を主反応とするために、純PTMGの解重合が進む温度、ポリマー濃度で反応を進めることである。

【0026】

この重縮合反応を好ましい速度で進めるため、反応温度は70℃以上、好ましくは75℃以上の条件を採ることになる。但し、反応温度を上げすぎると反応液や触媒の着色が強くなり好ましくない。例えばリンタングステン酸を触媒として用いた場合、通常110℃を越えると着色がひどくなる。

【0027】

先に本発明で使用する触媒を挙げたが、これらのうち好ましい触媒としては、市販されており、高温における安定性が良く、反応活性も高いリンタングステン酸を挙げることができる。そして、リンタングステン酸等のヘテロポリ酸を触媒として使用する場合、反応が進むに従い反応液は触媒濃度が高い触媒層と、触媒を1%以下の低濃度に含む液層とに分離し、二層の分散状態で反応が行なわれるよ

うになる。反応終了時に攪拌を止めて静置すれば、重い触媒層は下に、軽い液層は上に分かれる。上の液層を取り出し、THF、オリゴマー、溶存触媒を除去して目的であるポリマーを得る。下に残された触媒層に新しくNPG、THFを供給し、新しいバッチの反応を開始する。このようにして、触媒を繰り返し使用しながら本発明の原料となるポリエーテルエステルブロック共重合体を得ることが出来る。

【 0 0 2 8 】

また、スルホン酸を触媒として使用する場合、ナフィオンのように反応液に溶解しない触媒が、触媒の分離が簡単で好ましい。触媒であるリンタングステン酸、或いはスルホン酸の使用量に対しNPGの仕込量は、触媒1当量に対し2～10モルのNPGを仕込むのが適当である。NPGの量が少ないと反応終了時に採取すべきポリマー量が少なくなるし、NPGの量が多いと重縮合反応が遅くポリマーの重合度が上昇するのに長時間を要するようになる。

【 0 0 2 9 】

重縮合によって生成する水は、反応系の気相水分として取り出し、除くことが出来る。気相の組成は大部分THFであり、気相水分は0.4～2.0wt%含まれているのが通常である。従って、水分を除去する際にTHFも共に取り出すことになり新しいTHFをその分多く補給する必要がある。このように反応系の気相を取り出す必要があるため、反応液は沸騰温度である。沸騰温度、即ち反応温度を所定にコントロールするにはTHFの濃度をコントロールするのが容易な方法である。具体的な操作として液温を所定に保つようにTHFの補給速度をコントロールすることにすれば、気相水分と共に取り出されたTHF、反応の進行に伴う組成変化及び重合によるTHFの消費、これら全ての変化に対応できる基準操作をTHFに関して定め得たことになる。

【 0 0 3 0 】

反応液にあるTHF濃度は、反応圧力と反応温度、即ち沸騰圧力、温度で変わる。従って、THF濃度は反応温度を与件として反応圧力によってコントロール出来る。反応液にある水濃度は、反応系の気相の水濃度と動的平衡にある。従って反応液にある水濃度は、反応系の気相の水濃度によってコントロール出来る。

【0031】

ポリエーテルエステルブロック共重合体の製造に用いられるポリエーテルグリコールの数平均分子量は400～6,000、好ましくは800～3,000、さらに好ましくは1,000～2,000であるものが使用される。400未満になると重合する最終ポリエーテルエステルブロック共重合体のハード／ソフトセグメント比にもよるが通常は短鎖ポリエステル（ハードセグメント）の平均連鎖長が小さくなり、融点降下が激しくなって耐熱性に劣るため、ポリエーテルエステルブロック共重合体としてそのまま材料に使用する場合、或いは組成物にした場合共に好ましくない。また、6,000を越えると、単位重量当りのポリエーテルグリコール中の末端基濃度が低くなり、重合しにくくなるので好ましくない。

【0032】

このポリエーテルエステルブロック共重合体に占める全ポリエーテルグリコールユニット（ソフトセグメント）の量は20～90重量%、好ましくは30～70重量%、さらに好ましくは40～60重量%である。この場合のポリエーテルグリコールユニットの量とはソフトセグメントの重量比のことであって仕込のポリエーテルグリコールの全モノマー中に占める重量比のことではない。

【0033】

一般に、ポリエーテルエステルブロック共重合体のハードセグメントは短鎖エステルであり、ソフトセグメントは長鎖エステルからなるが、ポリエーテル部分の末端はジカルボン酸成分とエステル結合にて連結し、ハードセグメントと連なっている。ポリエーテル部分の片末端のエステル結合を構成するユニットも含めたものを便宜上ソフトセグメントとした。

【0034】

このハード／ソフトセグメントの比率は¹H-NMRにて正確に定量することが可能である。ソフトセグメントの量が20重量%より小さいと軟質性に劣り、特に本発明のステアリングのソフト感が損なわれるので好ましくない。また、この量が90重量%を越えると柔らかくなりすぎて、金属芯との追従性に劣り好ましくない。

【 0 0 3 5 】

かかるポリエーテルエステルブロック共重合体は公知の方法で製造できる。例えば、ジカルボン酸の低級アルコールジエステル、過剰量の低分子量グリコールおよびポリエーテルグリコールを触媒の存在下エステル交換反応させ、続いて得られる反応生成物を減圧下重縮合する方法、あるいはジカルボン酸とグリコール及びポリエーテルグリコールを触媒の存在下エステル化反応させ、ついで得られる生成物を重縮合する方法、また予め短鎖ポリエステル（例えばポリブチレンテレフタレート）を作っておき、これに他のジカルボン酸やジオールもしくはポリエーテルグリコールを加えたり、もしくは他の共重合ポリエステルを添加してエステル交換によりランダム化させる方法など何れの方法をとっても良い。

【 0 0 3 6 】

ポリエーテルエステルブロック共重合体を製造するのに利用するエステル交換反応またはエステル化反応と重縮合反応に共通の触媒としては、テトラ（イソプロポキシ）チタネート、テトラ（*n*-ブトキシ）チタネートに代表されるテトラアルキルチタネート、これらテトラアルキルチタネートとアルキレングリコールとの反応生成物、テトラアルキルチタネートの部分加水分解物、チタニウムヘキサアルコキサイドの金属塩、チタンのカルボン酸塩、チタニル化合物等のチタン系触媒が好ましい。また、モノ *n*-ブチルモノヒドロキシスズオキサイド、モノ *n*-ブチルスズトリアセテート、モノ *n*-ブチルスズモノオクチレート、モノ *n*-ブチルスズモノアセテート等のモノアルキルスズ化合物、ジ *n*-ブチルスズオキサイド、ジ *n*-ブチルスズジアセテート、ジフェニルスズオキサイド、ジフェニルスズジアセテート、ジ *n*-ブチルスズジオクチレート等のジアルキル（またはジアリール）スズ化合物等も用いることができる。

【 0 0 3 7 】

この他、Mg、Pb、Zr、Zn等の金属、金属酸化物、金属塩触媒が有用である。これらの触媒は単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用しても良い。

【 0 0 3 8 】

エステル化あるいは重縮合触媒の添加量は生成ポリマーに対して0.005～0.5重量%が好ましく、特に0.03～0.2重量%が好ましい。これら触媒

はエステル交換またはエステル化反応開始時に添加した後、重縮合反応時に再び添加してもしなくても良い。

【0039】

また、ジカルボン酸やグリコールの一部としてポリカルボン酸や多官能ヒドロキシ化合物、オキシ酸等が共重合されていても良い。多官能成分は高粘度化成分として有効に作用し、その共重合し得る範囲は3モル%以下である。かかる多官能成分として用いることが出来るものには、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、グリセリン、ペンタエリスリトールおよびそれらのエステル、酸無水物等を挙げることができる。

【0040】

またさらに必要に応じてポリエーテルグリコールをそれ以外のポリエーテルグリコールで一部置換しても良い。かかる置換に用いられるポリエーテルグリコールとしては、ポリ（エチレンオキシ）グリコール、ポリ（プロピレンオキシ）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシ）グリコール、ポリ（1，2-プロピレンオキシ）グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック又はランダム共重合体、THFと3-メチルTHFのランダム共重合体、エチレンオキシドとTHFのブロック又はランダム共重合体、ポリ（2-メチル-1，3-プロピレンオキシ）グリコール、ポリ（プロピレンオキシ）ジイミドジ酸等が挙げられる。

【0041】

これら置換に用いられるポリエーテルグリコールの好ましい数平均分子量は400～6,000であり、特に1,000～3,000が好適である。好ましい置換ポリエーテルグリコールとしてはポリ（テトラメチレンオキシ）グリコールが挙げられる。ポリ（テトラメチレンオキシ）グリコールを置換に用いた場合、数平均分子量（ M_n ）が1,800を越えると分子量分布 [M_v/M_n ： M_n は末端水酸基価より求めた数平均分子量、 M_v は式 $M_v = \text{anti-log}(0.4931 \log \eta + 3.0646)$ で規定される粘度平均分子量である。但し η は40℃の温度における溶融粘度をポアズで示したもの] によっては結晶化が起

こって低温性能に好ましくない結果を与える場合がある。

【0042】

この分子量分布 (M_v/M_n) の値が 1.6 以下と狭いものを用いるほうが好ましい。更に好ましくは 1.5 以下である。しかし好適には置換のポリエーテルグリコールは本発明に用いられるポリエーテルグリコールの 90 重量%以下の範囲で用いられる。この値が 90 重量%を越えると、本発明に用いられるポリエーテルグリコール中のネオペンチルオキシドユニットの含量にもよるが一般的に耐水性や低温性能等の物性に満足な結果が得られない場合があるので用途に応じた選定が必要である。

【0043】

このように重合したポリエーテルエステルブロック共重合体の重合度は一般には相対溶液粘度 (η_{rel}) や固有粘度 ($[\eta]$)、メルトフローレート (MFR) にて表現されるが、本発明ではメルトフローレート (230℃、2.16 kg 加重の値、以下 MFR と略記) にて表現される。

【0044】

MFR は 0.5~100 g/10 分、好ましくは 5~50 g/10 分、さらに好ましくは 10~30 g/10 分である。MFR が 0.5 g/10 分未満では、射出成形性に劣り、ショートショットとなってしまうので好ましくない。また、MFR が 100 g/10 分を越えると、機械物性 (破断強度、破断伸び等) や摩耗性、圧縮永久歪み (C-Set) 等に劣るためで好ましくない。また、本発明のポリエーテルエステルブロック共重合体のショア D 硬さは 20~70、さらに好ましくは 25~50 の範囲に入るようにすれば良く、ソフトセグメント量は適宜選択される。ショア D 硬さが 20 未満では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の強度、耐熱性が不足するので好ましくない。また、ショア D が 70 を越えると、得られる熱可塑性エラストマーの柔軟性、ソフト感が不足するので好ましくない。

【0045】

本発明の (B) 成分である変性ポリマーは、(a) 成分であるポリエーテルエステルブロック共重合体と、後述する (c) 成分であるゴム状弾性体とを相容化

させる相容化剤としてその効果を発揮し、得られる熱可塑性エラストマー組成物の各成分の分散性を改良する。その結果、得られる熱可塑性エラストマーの耐スクラッチ性、成形品の外観を改良するばかりではなく、剥離のない成形品を得ることができる。

【 0 0 4 6 】

本発明の (B) 成分として使用する変性ポリマーは、各種ポリマーにエポキシ基またはその誘導体基を含有する分子単位が結合したものである。(B) 成分として使用される変性前の各種ポリマーの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体、スチレン・アクリロニトリル・ジエン共重合体等のスチレン系樹脂を使用することができる。また、好適にはポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリブタジエンとポリスチレンとのランダム共重合体等のジエン系エラストマーおよびそれらの水素添加物；エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・5-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・5-メチルノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、等のオレフィン系エラストマー；スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・イソプレンブロック共重合体、およびそれらの水素添加物、等のスチレン系エラストマー；エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体等のエチレンと有機酸エステルとの共重合体等のエラストマーが用いられる。これらのエラストマーのなかで、特にスチレン・ブタジエンブロック共重合体の水素添加物、スチレン・イソプレンブロック共重合体の水素添加物が、得られるエラストマー組成物の成形性および耐スクラッチ性に優れるので好ましい。

【 0 0 4 7 】

エポキシ化スチレン系ブロック共重合体の例としては、エポキシ化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、エポキシ化スチレン-イソプレンブロック共重合体、エポキシ化水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体、エポキシ化水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

本発明のエポキシ変性ポリマーは、未変性のポリマーに、グリシジルメタクリレート等の不飽和二重結合を有するエポキシ化合物を付加反応させる方法や、残存不飽和結合に過酢酸等を反応させることにより得られる。

【 0 0 4 9 】

製造方法の例としては、エポキシ基またはその誘導体基を含有する化合物と通常使われるラジカル開始剤を共存させて、上記ポリマーにラジカル付加させることによって得られる。これら変性ポリマーの製造方法に関しては、本発明に於て特に限定されないが、得られた変性ポリマーがゲル等の好ましくない成分を含んだり、その溶融粘度が著しく増大して加工性が極端に悪化したりする製造方法は好ましくない。

【 0 0 5 0 】

好ましい製造方法としては、例えば押出機中で不活性ガス存在下、ラジカル開始剤を共存させ、未変性のポリマーとカルボン酸基またはその誘導体基、またはエポキシ基またはその誘導体基とを反応させる方法がある。また未変性のポリマーをトルエン、キシレン等の溶媒に溶解させ、ラジカル開始剤の存在下、カルボン酸基またはその誘導体基、またはエポキシ基またはその誘導体基とを反応させる方法も用いられる。未反応のカルボン酸またはその誘導体、またはエポキシまたはその誘導体は真空脱気、抽出、沈澱等の適当な後処理によって除いた方が好ましい。

【 0 0 5 1 】

その他、分子内にエポキシ基を含有する変性ポリマーとしては、特に限定するものではないが、エチレンとグリシジルメタアクリレートとの共重合体、あるいはエチレン・メタクリレート酸共重合体とグリシジルメタアクリレートとの3元共重合体等の共重合体も使用することができる。

【 0 0 5 2 】

ポリマー中のエポキシ基またはその誘導体基を含有する化合物の含有量としては0.1～20重量部であり、好ましくは0.3～10重量部、更に望ましくは0.5～5重量部である。エポキシ基またはその誘導体基の含有があまり多すぎ

ると組成物の流動性が低下し、成形加工性が悪化する問題が生じる。一方、エポキシ基またはその誘導体基の含有量が少なすぎると、本発明の（A）成分と（C）成分の相溶性の改良効果は不十分なものとなる。このため、前記した付加量の範囲が望ましい。

【0053】

本発明の（B）成分の使用量としては本発明の（A）成分100重量部に対して3～100重量部、好ましくは5～50重量部、さらに好ましくは8～30重量部である。（B）成分の使用量が3重量部未満では相溶性改良効果が十分でなく、耐スクラッチ性、外観に優れる組成物を得ることはできない。また、100重量部を超えて多量に使用しても相溶性効果は頭打ちとなり、かえって流動性の低下が顕著になり、同様に耐スクラッチ性、外観に優れる組成物ではなくなってしまうので好ましくない。

【0054】

次に、本発明の（C）成分であるゴム状弾性体としてはポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリブタジエンとポリスチレンとのランダム共重合体等のジエン系エラストマーおよびそれらの水素添加物；エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・5-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・5-メチルノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・オクテン共重合体、およびこれらのエラストマーとポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のオレフィン系樹脂との組成物（動的加硫物を含む）、等のオレフィン系エラストマー；スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・イソプレンブロック共重合体、およびそれらの水素添加物、等のスチレン系エラストマー；エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体等のエチレンと有機酸エステルとの共重合体；天然ゴム；バラタゴム；アクリルゴム；スロロプレングム；シリコーンゴム；ニトリルゴム、フッ素ゴム；ウレタンゴム；等が挙げられる。これらのエラストマーのなかで、特にオレフィン系エラストマーおよびスチレン系エラストマーが、得られるエラストマー組成物の成形性、ゴム弾性および耐スクラッチ性に優れるので好ましい

【0055】

上述のオレフィン系エラストマーの市販品としては、三菱化学社製「サーモラン」、三井石油化学工業社製「ミラストマー」、住友化学社製「住友TPE」、AES社製「サントプレーン」等；上記スチレン系エラストマーの市販品としては、三菱化学社製「ラバロン」、シェルジャパン社製「クレイトンG」、クラレ社製「セプトン」「ハイブラー」、日本合成ゴム社製「ダイナロン」、旭化成工業社製「タフテック」、等を挙げることができる。本発明の(C)成分のゴム状弾性体の配合量としては、ポリエーテルエステルブロック共重合体100重量部に対して10～900重量部、好ましくは20～500重量部、より好ましくは30～300重量部である。(C)成分のゴム状弾性体が10重量部未満では得られるエラストマー組成物のソフト感、成形加工性が悪化するので好ましくない。また、(C)成分のゴム状弾性体が900重量部を越えると、得られるエラストマー組成物の強度、耐熱性が不足するので好ましくない。

【0056】

また、本発明のエラストマー組成物には、必要に応じてポリオレフィン系樹脂を添加することができる。具体的に添加できるポリオレフィン系樹脂としてはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等があげられる。ポリエチレン樹脂としては低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンと炭素数3～8の α -オレフィンとの共重合体等があげられる。エチレンと炭素数3～8の α -オレフィンとの共重合体の場合、共重合体中の α -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、イソブテン、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等があげられる。また、 α -オレフィンの割合は30重量%以下のものが用いられる。

【0057】

ポリプロピレン樹脂としては、プロピレン単独重合体またはプロピレンと炭素数2～8の α -オレフィンとの共重合体である（以下プロピレン系樹脂と略記する）。プロピレンと炭素数2～8の α -オレフィンとの共重合体の場合、共重合体中の α -オレフィンとしてはエチレン、ブテン-1、イソブテン、ペンテン-

1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等があげられる。また、 α -オレフィンの割合は30重量%以下のものが用いられる。これらのプロピレン系樹脂は、従来公知の方法で合成することができ、例えばチーグラ-ナッタ型触媒を用いて合成されるプロピレン単独重合体、またはランダムあるいはブロックのプロピレンと α -オレフィンとの共重合体があげられる。

【0058】

さらに本発明の組成物は必要に応じて可塑剤の添加を行なっても良い。かかる可塑剤の例としてジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジイソノニルフタレート等のフタル酸エステル類：トリクレジルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリメチルヘキシルホスフェート、トリス-クロロエチルホスフェート、トリス-ジクロロプロピルホスフェート等の燐酸エステル類：トリメリット酸オクチルエステル、トリメリット酸イソデシルエステル、トリメリット酸エステル類、ジペンタエリスリトールエステル類、ジオクチルアジペート、ジメチルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジオクチルアゼレート、ジオクチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、メチルアセチルリシノケート等の脂肪酸エステル類：ピロメリット酸オクチルエステル等のピロメリット酸エステル：エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステル等のエポキシ系可塑剤：アジピン酸エーテルエステル、ポリエーテル等のポリエーテル系可塑剤：液状NBR、液状アクリルゴム、液状ポリブタジエン等の液状ゴム：非芳香族系パラフィンオイル等を挙げることが出来る。

【0059】

これら可塑剤は単独、あるいは2種以上組み合わせて使用することが出来る。可塑剤の添加量は要求される硬度、物性に応じて適宜選択されるが、組成物100重量部当たり0~50重量部が好ましい。

【0060】

また、本エラストマー組成物には無機充填剤、安定剤、滑剤、着色剤、シリコ

ンオイル、発泡剤、難燃剤等を添加しても良い。無機充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、硫酸バリウム、けい酸（ホワイトカーボン）、酸化チタン、カーボンプラック等が挙げられる。安定剤としてはヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系UV吸収剤等が挙げられる。滑剤としてはステアリン酸、ステアリン酸エステル、ステアリン酸の金属塩等が挙げられる。

【0061】

一般に、本発明のエラストマー組成物を製造する方法としては、重合体成分をブレンドする為に従来技術で知られているいかなる方法を使用しても良い。最も均質なブレンド物を得るためには、通常使われているミキシングロール、ニーダー、バンバリーミキサーおよび押出機のような各種の混練機を使用して溶融混練する方法が望ましい。溶融混練する前に、これらの配合物をヘンシェルミキサー、タンブラー、リボンブレンダーのような混合機を用いて予めドライブレンドし、該混合物を溶融混練することにより均質なエラストマー組成物が得られる。

【0062】

本発明のエラストマー組成物の成形加工法としては、射出成形、押出成形、圧縮成形等が適応可能であるが、特に射出成形時の成形性に優れるという特長を有する。射出成形を行う場合は、通常のプラスチックの成形機を用いることができ、短時間で射出成形品を得ることができる。また、本エラストマー組成物は熱安定性に優れるため、スプルー部およびランナー部のリサイクルが可能であるという長所を有する。

【0063】

【発明の実施の形態】

実施例および比較例において、各種の評価方法に用いられた試験法は以下の通りである。

(1) ショアD硬さ [-] :

ASTM D2240、Dタイプ、23℃で測定。

【0064】

(2) メルトフローレイト (MFR) [g/10分] :

ASTM D1238、230℃、2.16kg荷重にて測定した。

【0065】

(3) 引張強さ $[kgf/cm^2]$:

JIS K6251、3号ダンベル、試料は2mm厚のプレスシートを用いた。

【0066】

(4) 伸び [%] :

JIS K6251、3号ダンベル、試料は2mm厚のプレスシートを用いた。

【0067】

(5) 反撥弾性 [%] :

JIS K6255、リュプケ振子式、23℃

【0068】

(6) 脆化温度 [℃] :

JIS K6261、ゲーマンねじり試験、t100温度

【0069】

(7) 耐傷付き性、光沢保持率 [%] :

射出成形にて平滑な表面の平板を成形した。平板を水平に置き、荷重40g/cm²を加えた綿布を置き、200回往復させた。その摩擦面の光沢度をJIS K7105の方法で測定し(E1)、摩擦前の光沢度(E0)からの保持率；(E1/E0)×100(%)を求めた。

【0070】

(8) シボ落ち試験 :

射出成形にて表面シボ(梨地、エッジング深さ約20ミクロン)の平板を成形した。平板を100℃のオーブン中に168時間放置した。オーブンから取り出した後、目視にて表面状態を観察し、変化の無いものを○、若干光沢の出たものを△、光沢の出たものを×とした。

【0071】

(9) 成形加工性 :

射出成形機にて、長さ150mm、幅100mm、厚み2mmの平板を下記の条件にて成形した（ゲート；10×2mm断面のサイドゲート）。その成形体を目視にてフローマーク、艶等の外観を観察し、良好なものを○、やや不良なものを△、不良なものを×とした。シリンダー温度C1：200℃、C2：210℃、C3：210℃、ノズル温度：200℃、射出速度：低速、金型温度：40℃

【0072】

（10）剥離性の評価

上記射出成形条件にて射出速度を高速とした以外は同様に平板を成形した。目視にてゲート部に剥離現象が発生したものを不良、剥離現象が認められなかった場合を良好とした。

【0073】

また、実施例および比較例で使用された各成分は以下のとおりである。

成分（A）；ポリエーテルエステルブロック共重合体

ポリエーテルエステルブロック共重合体のソフトセグメントに用いるポリオキシシアルキレングリコールとしては、以下のものを使用した。

【0074】

（1）ネオペンチルグリコール共重合ポリ（テトラメチレンオキシ）グリコール（TとNとの共重合体で両末端がアルコール性水酸基であるもの）：旭化成工業（株）製、 $M_n = 1480$ 、 $M_v / M_n = 1.73$ 、N含率＝12モル%

【0075】

（2）ポリ（テトラメチレンオキシ）グリコール：保土ヶ谷化学（株）製、PTG-1，800、 $M_n = 1828$ 、 $M_v / M_n = 2.11$

【0076】

成分（A）-1：

15リットルの三菱重工業（株）製円錐型リアクター（VCR）に、ジメチルテレフタレート（三菱化成（株）製、以下同じ）1520g、1，4-ブタンジオール（和光純薬（株）製、試薬特級、以下同じ）1060g、上述（1）のポリオキシシアルキレングリコールを3200g、イルガノックス1010（チバガイギー社製）15gを仕込み、窒素置換後、窒素雰囲気下で200℃まで昇温し

た。ついでテトライソプロポキシチタネート（東京化成製試薬 1 級、以下同じ）を 1.5 g 添加した。そして、200℃に 30 分間保持した後に 230℃まで昇温し、回転数 150 r p m で攪拌しながら 2 時間かけてエステル交換反応を行った。留出してきたメタノール量は理論量の 94%であった。ついで温度を 250℃にし、回転数 50 r p m で攪拌しながら 30 分かけて 0.5 mm H g まで減圧し、その後約 3 時間かけて、トルク上昇が起こらなくなるまで縮合反応を行った。

【0077】

リアクターの内容物を下部より抜きだしたところ、ポリエーテルエステルブロック共重合体が透明な粘調重合体として得られた。これをストランドカッティングすることでペレット化し、70℃で 12 時間真空乾燥した。このペレット 100 重量部に対し、カーボンブラックマスターペレット（ロイヤルブラック RB 9005）を 1 重量部、I r g a n o x 1 0 1 0 を 0.1 重量部、ジラウリルチオプロピオネート（DLTP、吉富製薬（株）製）を 0.15 重量部、及び T I N U V I N 3 2 7（チバガイギー社製）を 0.1 重量部それぞれ 230℃、押出機で熔融ブレンドすることで熱可塑性エラストマー組成物を得た。

この熱可塑性エラストマー組成物のショア D 硬度で 32、MFR は 23 g / 10 分であった。

【0078】

成分（A）-2：

（A）-1 の合成で仕込のジメチルテレフタレート 2070 g、1、4-ブタンジオール 1440 g、前記（1）のポリオキシアルキレングリコールを 2750 g 仕込んだ以外は同様にして、エステル交換反応と縮合反応を行った。添加剤の種類及び調合比率も同様に行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物のショア D 硬度は 40、MFR は 21 g / 10 分であった。

【0079】

成分（A）-3：

（A）-1 の合成で仕込の前記（1）のポリオキシアルキレングリコールの替わりに前記（2）のポリオキシアルキレングリコールを 2500 g とした以外は

同様に、エステル交換反応と縮合反応を行った。添加剤の種類及び調合比率も同様に行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物のショアD硬度で45、MFRは22g/10分であった。

【0080】

成分(B)：変性ポリマー

成分(B)-1：

数平均分子量55,000、分子量分布1.08、結合スチレン量20重量%、水素添加前のポリブタジエン部の1,2-ビニル結合量が35重量%、ポリブタジエン部の水素添加率99%のスチレン/ブタジエンブロック共重合体の水添ブロック共重合体を特開昭60-220147号公報に記載された方法により合成し、押出機中にてグリシジルメタクリレートの水添ブロック共重合体に対して2重量%付加させた。

【0081】

成分(B)-2：

エポキシ変性ポリエチレン（住友化学（株）製、ボンドファーストE、グリシジルメタクリレート：12重量%共重合ポリエチレン、MFR：3g/10分）

【0082】

成分(C)：ゴム状弾性体

成分(C)-1：

数平均分子量75,000、分子量分布1.10、結合スチレン量20重量%、水素添加前のポリブタジエン部の1,2-ビニル結合量が38重量%、ポリブタジエン部の水素添加率99%のスチレン/ブタジエンブロック共重合体の水添ブロック共重合体を、特開昭60-220147号公報に記載された方法により合成した。

【0083】

成分(C)-2：

数平均分子量150,000、分子量分布1.20、結合スチレン量32重量%、水素添加前のポリブタジエン部の1,2-ビニル結合量が38重量%、ポリブタジエン部の水素添加率99%のスチレン/ブタジエンブロック共重合体の水

添ブロック共重合体を、特開昭 6 0 - 2 2 0 1 4 7 号公報に記載された方法により合成した。

【 0 0 8 4 】

成分 (C) - 3 :

エチレン・ブテン共重合体 (三井石油化学工業 (株) 製、タフマー P - 0 2 8 0、MFR ; 5. 0、密度 ; 0. 8 8)

【 0 0 8 5 】

成分 (C) - 4 :

エチレン・プロピレン共重合体とポリプロピレン成分からなるポリオレフィン系エラストマー (三菱化学 (株) 製、サーモラン 3 6 0 1、密度 ; 0. 8 8、J I S A 硬さ (J I S K 6 3 0 1) ; 7 0)

【 0 0 8 6 】

実施例 1 ~ 1 1

ポリエーテルエステルブロック共重合体として (A) - 1、(A) - 2 を用い、変性ポリマーとして (B) - 1、(B) - 2 を用い、ゴム状弾性体として (C) - 1、(C) - 2、(C) - 3、(C) - 4 を用い、表 1、2、3 に示した各割合にてヘンシェルミキサーでブレンドした後、4 5 m m 径の同方向二軸押出機にて 2 2 0 ℃ の条件で溶融混練しエラストマー組成物のペレットを得た。物性および成形加工性の結果を表 1、2、3 に示した。

【 0 0 8 7 】

【表 1】

表 1

		実 施 例 1	実 施 例 2	実 施 例 3	実 施 例 4
組 成	(A) 成分：ポリ ーテルエステルブロック共重 合体	(A)-1 1 0 0	(A)-2 1 0 0	(A)-1 1 0 0	(A)-1 1 0 0
	(B) 成分 変性ポリマー	(B)-1 2 5	(B)-1 2 5	(B)-2 2 5	(B)-1 2 5
	(C) 成分 ゴム状弾性体	(C)-1 1 0 0	(C)-1 1 0 0	(C)-1 1 0 0	(C)-2 1 0 0
物 性	MFR (g/10 分)	1 3	1 1	4	6
	硬さ (ショア D)	2 8	3 2	3 0	3 0
	引張強さ (kgf/cm ²)	2 5 0	2 8 0	2 6 0	3 0 0
	伸び (%)	8 5 0	8 0 0	7 8 0	8 8 0
	反撥弾性 (%)	6 6	6 3	6 2	5 8
耐傷付き性 光沢保持率 (%)		9 6	9 7	9 3	9 9
脆化温度 (°C)		- 5 4	- 5 5	- 5 6	- 5 6
シボ落ち試験		○	○	○	○
成形加工性		○	○	△	○
剥離性評価		良好	良好	良好	良好

【 0 0 8 8 】

【表 2】

表 2

		実 施 例 5	実 施 例 6	実 施 例 7	実 施 例 8
組 成	(A) 成分：ポリ ーテルエステルブロック共重 合体	(A)-1 100	(A)-1 100	(A)-1 100	(A)-1 100
	(B) 成分 変性ポリマー	(B)-1 25	(B)-1 25	(B)-1 10	(B)-1 50
	(C) 成分 ゴム状弾性体	(C)-3 100	(C)-4 100	(C)-1 100	(C)-1 100
物 性	MFR(g/10分)	16	5	16	9
	硬さ(ショアD)	30	31	26	30
	引張強さ(kgf/cm ²)	160	140	200	270
	伸び(%)	650	550	750	830
	反撥弾性(%)	50	48	60	68
耐傷付き性 光沢保持率(%)		87	82	90	98
脆化温度(°C)		-41	-43	-55	-54
シボ落ち試験		△	○	○	○
成形加工性		○	△	○	△
剥離性評価		良好	良好	良好	良好

【0089】

【表 3】

表 3

		実 施 例 9	実 施 例 10	実 施 例 11
組 成	(A) 成分：ポリ エステルブロック共重 合体	(A)-1 100	(A)-1 100	(A)-1 100
	(B) 成分 変性ポリマー	(B)-1 25	(B)-1 25	(B)-1 25
	(C) 成分 ゴム状弾性体	(C)-1 30	(C)-1 200	(C)-1 400
物 性	MFR(g/10分)	20	7	3
	硬さ(ショアD)	30	21	18
	引張強さ(kgf/cm ²)	250	210	190
	伸び(%)	800	950	920
	反撥弾性(%)	68	63	58
	耐傷付き性 光沢保持率(%)	98	94	88
脆化温度(°C)		-66	-48	-42
シボ落ち試験		○	○	○
成形加工性		○	○	△
剥離性評価		良好	良好	良好

【0090】

比較例 1～5

ポリエーテルエステルブロック共重合体として(A)-1、(A)-3を用い、変性ポリマーとして(B)-1、ゴム状弾性体として(c)-1を用い表4に示した各割合にて、実施例1の方法と同様に混練し評価した。結果を表4に示した。この結果から本発明の範囲外の組成物はいずれかの物性が悪いことが明らかである。

【0091】

【表 4】

表 4

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
組成	(A) 成分：ポリ エーテルエステルブロック共重 合体	(A)-3 100	(A)-1 100	(A)-1 100	(A)-1 100	(A)-1 100
	(B) 成分 変性ポリマー	(B)-1 25	(B)-1 0	(B)-1 120	(B)-1 25	(B)-1 25
	(C) 成分 ゴム状弾性体	(C)-1 100	(C)-1 100	(C)-1 100	(C)-1 0	(C)-1 950
物 性	MFR(g/10分)	19	16	1	16	6
	硬さ(ショアD)	34	30	34	40	16
	引張強さ(kgf/cm ²)	200	140	240	270	180
	伸び(%)	580	820	700	800	820
	反撥弾性(%)	41	55	63	63	61
耐傷付き性 光沢保持率(%)		81	45	81	98	65
脆化温度(°C)		-35	-48	-52	-65	-51
シボ落ち試験		○	○	○	○	△
成形加工性		△	×	×	×	○
剥離性評価		良好	不良	不良	良好	良好

【0092】

実施例 12～14

ポリエーテルエステルブロック共重合体として (A) - 1 を用い、変性ポリマーとして (B) - 1 を用い、ゴム状弾性体として (C) - 2 を用い、さらにポリプロピレン（日本ポリオレフィオン（株）製、ブロックタイプ PP、MK711、MFR；30）、炭化水素油（出光興産（株）製、ダイアナプロセスオイル PW380）を加え、表 5 に示した各割合にてヘンシェルミキサーでブレンドした後、45mm 径の同方向二軸押出機にて 220℃ の条件で溶融混練しエラストマー組成物のペレットを得た。物性および成形加工性の結果を表 5 に示した。

【0093】

【表 5】

表 5

		実 施 例 12	実 施 例 13	実 施 例 14
組 成	(A) 成分：ポリ ーテルエステルブロック共重 合体	(A)-1 1 0 0	(A)-1 1 0 0	(A)-1 1 0 0
	(B) 成分 変性ポリマー	(B)-1 2 5	(B)-1 2 5	(B)-1 2 5
	(C) 成分 ゴム状弾性体	(C)-2 1 0 0	(C)-2 1 0 0	(C)-2 1 0 0
	ポリプロピレン	3 0	0	3 0
	炭化水素油	0	5 0	5 0
物 性	MFR(g/10 分)	1 0	1 2	1 6
	硬さ (ショア D)	3 2	2 5	2 8
	引張強さ(kgf/cm ²)	3 1 0	2 7 0	2 5 0
	伸び (%)	7 7 0	9 8 0	9 4 0
	反撥弾性 (%)	5 5	6 5	6 0
耐傷付き性 光沢保持率 (%)		9 5	9 2	9 0
脆化温度 (°C)		- 5 2	- 5 9	- 6 0
シボ落ち試験		○	○	○
成形加工性		○	○	○
剥離性評価		良好	良好	良好

【0 0 9 4】

【発明の効果】

本発明によって得られるエラストマー組成物は、耐傷付き性、強度、耐熱性、柔軟性、成形加工性に優れるため、自動車部品、家電部品、玩具、雑貨等の分野で好適に利用することができるが、特に耐傷付き性に優れるため製品外観を必要とするインパネ、アームレスト、ハンドル、ホーンパッド等の自動車内装部品やウインドモール、バンパー等の自動車内、外装部品に好適に使用することができる。また、成形品表面の耐傷付き性、成形加工性に優れるため、従来必要であった塗装工程をなくすことができるので、高生産性、低コストが実現される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟性、耐候性、耐熱性、低温特性、強度、成形加工性、耐傷付き性に優れた熱可塑性エラストマーの提供。

【解決手段】 次の（A）、（B）および（C）成分からなる熱可塑性エラストマー組成物。

（A）次の（a）、（b）及び（c）成分とを共重合した、ショアD硬さ20～70のポリエーテルエステルブロック共重合体：100重量部

（a）短鎖ジカルボン酸成分が芳香族ジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体であるジカルボン酸成分

（b）短鎖ジオール成分が脂肪族ジオール及び／又はそのエステル形成性誘導体である短鎖ジオール成分

（c）長鎖ジオール成分がネオペンチレンオキシド構造単位（以下Nと略す）とテトラメチレンオキシド構造単位（以下Tと略す）よりなり、Nの比率が5～50モル％であるポリエーテルであって、両末端がアルコール性水酸基であり、数平均分子量が400～6,000であるポリエーテルグリコール

【選択図】 なし

特 2000-019710

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-019710
受付番号	50000091915
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 1月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 1月28日

次頁無

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 1990年 8月16日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成工業株式会社
2. 変更年月日 2001年 1月 4日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成株式会社